 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Société de Medécine et de Chirurgie de Bordeaux: Mémoires et Bulletins. Année 1880. Paris, Bordeaux, 1881; 8°.

— géologique de France: Mémoires. 3e série. Tome deuxième. III. Les Foraminifères de l'Éocène des environs de Paris par M. Terquem. Paris, 1822; 4°. — IV. Recherches sur les Reptiles trouvés dans le Gault de l'Est du Bassin de Paris par M. H. E. Sauvage. Paris, 1882; 4°.

— nationale des Sciences naturelles et mathematiques de Cherbourg: Catalogue de la Bibliothèque. 1re Partie. 2e édition. Janvier 1881. Cherbourg, 1881; 8°.

United States: Annual Report of the Comptroller of the Currency to the first session of the 47th congress. Decembre 5, 1881. Washington, 1881; 8°. — Forty seventh congress 1st session. Washington, 1882; 8°.

— Annual Report of the Commissioner of Agriculture for the year 1880. Washington, 1881; 8°.

— Report upon geographical Surveys west of the one hundredth meridian, Vol. III. Supplement - Geology. Washington, 1881; 4°.

— Astronomical and Meteorological Observations made during the year 1877 at the naval Observatory. Washington, 1881; 4°. — Monograph of the central parts of the Nebula of Orion by Edward S. Holden. Washington, 1882; 4°.

— — Commission of Fish and Fisheries Part VII. for 1879. Washington, 1882; 8°. — 176. Special-Bulletin. A Monograph of the Seal — Islands of Alaska; by Henry W. Elliot. Washington, 1882; 4°,

Verein, entomologischer in Berlin: Berliner entomologische Zeitschrift. XXVII. Band. I. Heft. (Seite I—IV, 1—172, i—xx.) Berlin, 1883; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXXIII. Jahrgang, Nr. 16 bis 24. Wien, 1883; 4°.

Zeitschrift für Instrumentenkunde: Organ, III. Jahrgang 1883. 5. Heft; Mai. Berlin, 1883; 4°.

— für physiologische Chemie. VII. Band, 5. Heft. Strassburg, 1883; 8°.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.**

III. Abhandlung.

Constitution des Butyrchlorals.

Wir haben in der vorhergehenden Abhandlung[1] die Art und Weise, wie sich die Condensation zwischen zwei Aldehydmolecülen unter Austritt von H_2O vollzieht, auf experimentellem Weg aufgeklärt und auch angegeben, dass es uns gelungen ist, Condensation zwischen zwei verschiedenen Aldehyden (Acetaldehyd und Propionaldehyd) herbeizuführen.

Es schien von Interesse, auch die Condensation eines Aldehyds mit einem halogensubstituirten Aldehyd zu versuchen, und zwar haben wir zu diesem Zweck die Einwirkung von Acetaldehyd auf den von Natterer im hiesigen Laboratorium erhaltenen Monochloraldehyd untersucht. Man durfte erwarten zu einem Monochlorcrotonaldehyd zu gelangen dessen Constitution einer der beiden folgenden Formeln entsprechen würde:

I.	II.
CH_3	CH_2Cl
|	|
CH	CH
||	||
CCl	CH
|	|
CHO	CHO

Durch Chloraddition müsste dann ein Körper von der Zusammensetzung des Butyrchlorals entstehen, der mit dem bekannten entweder identisch oder isomer sein konnte.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1883 p. 10. oder Sitzgsber. d. k. Akad. d. Wiss. Bd. 87. — p. 110 (Jännerheft 1883).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wir haben für die Condensation den Monochloraldehyd in Form des schön krystallisirten rein weissen Hydrates

$$C_2H_3ClO + {}^1/_2H_2O$$

angewandt und etwas mehr als die äquivalente Menge Acetaldehyd im zugeschmolzenen Rohr darauf wirken lassen. Als condensirendes Agens konnte die sonst für Aldehydcondensationen von uns verwendete Lösung von essigsaurem Natron natürlich hier nicht verwendet werden, sondern wurde statt derselben eine Spur rauchender Salzsäure benützt, die dem Gemenge der beiden Aldehyde zugesetzt wurde. Die Menge der Salzsäure sowie die Temperatur, auf welche man erhitzt, endlich die Dauer der Einwirkung sind für den Verlauf der Reaction von erheblichem Einfluss. Eine glatt erfolgende Condensation haben wir nicht erreichen können; stets bilden sich schwarze, schmierige nicht flüchtige Körper, deren Menge mit der Temperatur, der Dauer der Einwirkung und der Menge zugesetzter Salzsäure zunimmt. Als wir in einem Versuch (mit 4 Grm. Monochloraldehydhydrat) mehr als eine Spur Salzsäure in Anwendung brachten, trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Beginn von Reaction ein, insofern sich eine sehr kleine Wasserschicht abschied, die jedoch auch nach mehreren Tagen nicht weiter zunahm. Als wir dann durch $7^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzten, war der Inhalt der Röhre sehr schwarz und dicklich geworden und auf der schwarzen Flüssigkeit schwamm eine bedeutende Wasserschicht.

In einem anderen Versuch, in welchem wir uns nur eines kleinen Tröpfchens conc. Salzsäure bedienten, trat weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst bei langem Erhitzen auf 40°, dann auf 60° irgend eine sichtliche Reaction ein. Erst durch mehrtägiges Erhitzen auf 76° bildete sich eine allmählig zunehmende Wasserschicht, doch in dem Masse als sie zunahm, wurde auch die untere Schicht immer schwärzer und dicklicher. Das Gesammtvolum blieb dabei unverändert.

Beim Öffnen der Röhren war kein Druck merklich.

In jedem Falle wurde ihr Inhalt mit Wasserdampf destillirt, wobei anfangs ein Öl, später Wasser überging, das noch etwas von demselben, durch wiederholte Destillation daraus abscheidbaren Öl, ferner, wie die Untersuchung zeigte, Monochloraldehydhydrat,

wahrscheinlich Crotonaldehyd und ausserdem noch höher siedende Substanzen in Lösung hielt. Das gesammte Destillat zeigte einen an Crotonaldehyd erinnernden, doch noch schärferen Geruch. Der Destillationsrückstand bestand aus schwarzen, schmierigen, beim Erkalten pechartig erhärtenden Substanzen, über denen gelbes, etwas trübes, stark grün fluorescirendes Wasser stand.

Das aus dem Destillat gewonnene Öl, das etwas schwerer als Wasser war, ging, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in Kohlensäureatmosphäre destillirt, grösstentheils zwischen 148° und 160° über (der höher siedende Destillationsrückstand, der vielleicht Condensationsproducte des Monochloraldehyds enthalten mochte, wurde nicht weiter untersucht).

Ein constanter Siedepunkt konnte an dem destillirten Öl, das offenbar keine reine Substanz war, nicht beobachtet werden. Es stellte eine farblose Flüssigkeit dar, die jedoch beim Aufbewahren sich allmählig dunkler färbte, und einen an Crotonaldehyd erinnernden, doch noch stechenderen Geruch besass. Auch die Augen werden beim Arbeiten mit dieser Substanz angegriffen. Eine damit vorgenommene Chlorbestimmung ergab:

0.3047 Grm. mit Kalk geglüht lieferten
0.466 Grm. AgCl, enthalten also 37.83 Proc. Chlor.

Für den erwarteten Monochlorcrotonaldehyd berechnen sich 33.97 Proc. Chlor.[1] Trotz der beträchtlichen Abweichung der Analyse von der Rechnung, ist es doch unzweifelhaft, dass der untersuchte Körper hauptsächlich aus Monochlorcrotonaldehyd besteht. Er ist nämlich fähig sich additionell mit Chlor zu verbinden und das Product liefert mit Wasser ein krystallinisches Hydrat $C_4H_5Cl_3O + H_2O$.

0.652 Grm. Substanz, durch kaltes Wasser gekühlt, nahmen beim Durchleiten von trockenem Chlorgas und Verdrängen des überschüssigen Chlors durch Kohlensäure 0.34 Grm., d. i. 52.15 Proc. Chlor auf.

---

[1] Es ist bemerkenswerth, dass Pinner (Berl. Ber. [1875] p. 1322) unter den Nebenproducten bei der Darstellung des Croton (Butyr)-chlorals ein bei circa 147° siedendes Öl erwähnt, das er für Monochlorcrotonaldehyd hält, das einen höchst stechenden Geruch besitzt, beim Aufbewahren sich dunkler färbt, und in dem er einmal 38.04, ein andermal 38.31 Proc. Cl fand, also fast genau denselben Chlorgehalt, den wir an unserem Condensationsproduct gefunden haben.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0.9704 Grm. Substz. einer anderen Darstelung in gleicher Weise behandelt nahmen 0.5126 Grm. d. i. 52.82 Proc. Chlor auf.

Reiner Monochlorcrotonaldehyd sollte nach der Rechnung 67.94 Proc. Chlor aufnehmen.[1]

Die mit Chlor behandelte farblose flüssige Substanz, die jetzt einen gegen früher veränderten Geruch zeigte, wurde mit Wasser versetzt und verwandelte sich dadurch unter Erwärmung in eine weisse Krystallmasse, welche durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus 70°—80° heissem Wasser von etwas anhängender öliger Substanz befreit und völlig rein erhalten wurde. Eine Chlorbestimmung entsprach der Formel

$$C_4H_5Cl_3O + H_2O,$$

welche 55·04 Proc. Cl fordert.

0.2519 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0.5623 Grm. AgCl, enthalten also 55.22 Proc. Cl.

Die erhaltenen Krystalle stimmen nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in allen Eigenschaften mit dem bekannten Butyrchloralhydrat überein und sind zweifellos damit identisch. Wir haben sie direct mit Krystallen verglichen, die wir durch Behandlung mit Wasser aus von Kahlbaum bezogenem Butyrchloral dargestellt haben. Geruch, Verhalten zu Wasser, zu Alkohol (aus dem es nicht krystallisirt), zu Kali (wodurch Dichlorpropylen abgespalten wird) erwiesen sich ganz gleichartig.

Der Schmelzpunkt wurde an beiden Präparaten übereinstimmend bei 74°—74°5 beobachtet, was mit Berücksichtigung aller Correctionen 73°7—74°2 entspricht. Krämer und Pinner

[1] Berechnet man umgekehrt aus der beobachteten Chloraufnahme (im Mittel 52.5 Proc. Chlor) die Menge Monochlorcrotonaldehyd, die in der mit Chlor behandelten Substanz enthalten war und zieht zugleich den gefundenen Chlorgehalt (37.83 Proc.) in Rechnung, so ergibt sich, dass diese Substanz aus 77.27 Proc. Monochlorcrotonaldehyd und 22.73 Proc. eines anderen Körpers zusammengesetzt ist, der selbst 50.95 Proc. Chlor enthält und unfähig ist, Chlor additionell aufzunehmen. Dieser andere Körper, der wie es scheint durch Destillation nicht leicht von Monochlorcrotonaldehyd zu trennen ist, könnte vielleicht Dichlorbutyraldehyd sein, dessen Bildung neben und aus Monochlorcrotonaldehyd durch Anlagerung von HCl leicht zu begreifen wäre und der (in annähernder Übereinstimmung mit obiger Rechnung) 50.35 Proc. Chlor enthält.

geben den Schmelzpunkt bei 78° an. Das Schmelzen ist übrigens von einer wenigstens theilweisen Dissociation begleitet, welche sich durch eine schwache Trübung der geschmolzenen Masse und noch offenbarer dadurch manifestirt, dass die wieder erstarrte Substanzprobe bei neuerlichem und wiederholtem Schmelzen einen immer niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Dadurch wird auch die Schmelzpunktbestimmung beeinflusst, so zwar, dass man bei raschem Erhitzen in freilich unsicherer Weise einen höheren, dagegen bei vorsichtigem Erhitzen einen um so niedrigeren Schmelzpunkt findet, je langsamer man die Temperatur ansteigen lässt. Ja wir haben uns überzeugt, dass man schon bei 71° vollständiges Schmelzen herbeiführen kann, wenn man diese Temperatur durch eine Reihe von Stunden constant erhält.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte eine krystallographische Vergleichung der beiden Präparate vorzunehmen und hat sie auch in dieser Beziehung völlig identisch befunden. Da, so viel wir wissen, noch keine Krystallmessungen von Butyrchloralhydrat vorliegen, so dürften die nachstehenden Beobachtungen v. Lang's um so mehr Dank verdienen.

Krystallsystem: rhombisch,

Elemente: $a : b : c = 0.6486 : 1 : 1.1939$,

Beobachtete Formen: (001), (011), (111),

Habitus: tafelförmig durch Vorherrschen der Flächen (001).

Durch die vorstehenden Untersuchungen kann als erwiesen betrachtet werden, dass aus der Condensation von Acetaldehyd mit Monochloraldehyd ein Chlorcrotonaldehyd hervorgeht, der durch Chloraddition das bekannte Butyrchloral liefert. Dadurch sind neue Anhaltspunkte gewonnen, um die Frage nach der Constitution dieses Körpers endgiltig zur Entscheidung zu bringen. Soviel nämlich auch das Butyrchloral Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, so reichen doch die bisher bekannten Thatsachen nicht aus, um uns erkennen zu lassen, wie und an welche Kohlenstoffatome die Chloratome im Molecül gebunden sind.

Ursprünglich waren Krämer und Pinner, die Entdecker des damals als Crotonchloral bezeichneten Körpers, von der Ansicht ausgegangen, dass er ähnlich dem gewöhnlichen Chloral eine CCl_3-Gruppe enthalten müsse. Später namentlich als seine Zusammensetzung richtig erkannt worden war und die Erkenntniss sich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bahn brach, dass er wahrscheinlich durch eine Chloraddition entstehe, wurde die angeführte lang festgehaltene Ansicht durch andere Ansichten, die in vorgeschlagenen Formeln für das Butyrchloral ihren Ausdruck fanden, verdrängt und gegenwärtig scheint die, wenn wir nicht irren, zuerst von Pinner und Klein als „wahrscheinlich" aufgestellte Formel $CH_3.CCl_2.CHCl.CHO$, welche auch in die Handbücher von Kolbe-Meyer und Beilstein übergegangen ist, die gewöhnlich angenommene zu sein.

Aus der vorstehend dargelegten Entstehung des Butyrchlorals aus einem Condensationsproduct, dessen Constitution durch die Eingangs angeführten Formeln I oder II ausgedrückt wird, folgt, dass diesem Körper eine der beiden Formeln $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ oder $CH_2Cl.CHCl.CHCl.CHO$ zukommen muss, welche beide, wie man sieht, von der heute meist angenommenen Formel des Butyrchlorals abweichen. Es spitzt sich nun die Frage dahin zu, ob das Butyrchloral eine intacte CH_3-Gruppe enthält oder nicht. Die experimentelle Antwort auf diese Frage ist leicht zu geben. Wir haben zu diesem Zweck untersucht, ob das Dichlorpropylen, welches durch eine einfache Reaction aus Butyrchloral hervorgeht, bei der Oxydation Essigsäure liefert oder nicht.

Das Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ wurde aus Butyrchloralhydrat durch Kochen mit Soda am Rückflusskühler dargestellt, davon abdestillirt und als constant bei 77° (uncorr.) siedendes Öl erhalten. 1 Grm. davon wurde, nach dem Verhältniss $C_3H_4Cl_2$ auf 30, mit 2.65 Grm. Kaliumbichromat, 3·5 Grm. Schwefelsäure und 25 Cc. Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und durch 48 St. auf 100°, dann noch durch 24 St. auf 130° erhitzt. Die Reaction war auch dann noch nicht ganz beendet, denn die Lösung zeigte noch keine rein grüne Farbe und eine geringe Menge Öl war im Rohr noch wahrzunehmen. Beim Öffnen des Rohr's zeigte sich starker Druck (wohl von CO_2). Die Lösung wurde abdestillirt, das sauere Destillat mit Soda gesättigt und wieder abdestillirt, wobei zuerst Öltröpfchen (wohl von unverändertem Dichlorpropylen) übergingen. Der Destillationsrückstand wurde mit Phosphorsäure angesäuert und abdestillirt, endlich das sauere Destillat durch Digestion mit Silberoxyd in Silbersalz übergeführt, das wir successive in 3 Fractionen krystallisiren liessen. Die Krystalle waren schöne Nadeln vom Aussehen des

essigsauren Silbers und wurden behufs Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

Erste Fraction. 0.2166 Grm. lieferten beim Glühen 0.139 Grm. Ag, enthalten also 64.17 Proc. Silber.

Letzte Fraction. 0.2404 Grm. hinterliessen beim Glühen 0.1544 Grm. Ag, enthalten also 64.23 Proc. Silber.

Essigsaures Silber enthält 64.67 Proc. Silber.

Damit ist festgestellt, dass durch Oxydation des Dichlorpropylens Essigsäure und zwar als ein Hauptproduct gebildet wird, und daran knüpft sich der weitere Schluss, dass im Dichlorpropylen wie auch im Butyrchloral eine intacte Methylgruppe enthalten ist.

Für das Dichlorpropylen ist daraus die Constitution noch nicht mit Sicherheit zu entnehmen, denn neben der am nächsten liegenden Formel $CH_3.CH:CCl_2$ bietet sich auch die andere $CH_3.CCl$ CHCl als möglich dar. Dagegen darf die Constitution des Butyrchlorals als sicher festgestellt betrachtet werden. Sie entspricht der Formel $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ und damit ist zugleich die Constitution der zahlreichen Derivate des Butyrchlorals z. B. des kürzlich von Garzarolli-Thurnlakh daraus erhaltenen Trichlorbutylalkohols, ferner der Trichlorbuttersäure, der Trichlorangelactinsäure u. s. w. aufgeklärt.

Was die Entstehung des Butyrchlorals bei seiner gewöhnlichen Bereitung durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd oder Paraldehyd anlangt, so bieten sich zur Erklärung dieses chemischen Processes gegenwärtig zwei Wege dar. Man kann annehmen, dass der Acetaldehyd zunächst in Crotonaldehyd, dann in Monochlorcrotonaldehyd verwandelt wird (welcher Körper von Pinner im Rohproduct aufgefunden worden und ohne Zweifel mit dem hier beschriebenen Condensationsproduct identisch ist), und dass dann durch weitere Chloreinwirkung der Monochlorcrotonaldehyd in Butyrchloral übergeht, — oder aber man kann die vielleicht nach einfachere Annahme machen, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd zunächst Monochloraldehyd gebildet wird, der kaum entstanden unter dem Einfluss der zugleich frei werdenden Salzsäure sich mit Acetaldehyd zu Monochlorcrotonaldehyd condensirt und dadurch zur Entstehung des Butyrchlorals Gelegenheit gibt, in der Weise wie sie Schritt für Schritt in vorstehender Abhandlung dargelegt ist. Für die zweite Erklärungsweise

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

spricht die Erwägung, dass erstens Crotonaldehyd unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd bisher nicht nachgewiesen ist, und dass zweitens bei Gegenwart von Wasser aus Aldehyd Chloral entsteht, was die vorgängige Bildung von Monochloraldehyd wohl unzweifelhaft macht. Durch die Anwesenheit von Wasser wird nämlich, wie man wohl annehmen darf, die Condensation des Monochloraldehyds mit Acetaldehyd verhindert und so geht dann die Einwirkung des Chlors weiter und verwandelt den Monochloraldehyd in Chloral.

Wir sind mit Versuchen über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd beschäftigt und hoffen die Frage nach der Entstehungsweise des Butyrchlorals definitiv aufklären zu können.

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass aus der ermittelten Constitution des Butyrchlorals für das oben durch Condensation erhaltene Monochlorcrotonaldehyd die Eingangs aufgestellte Formel I, $CH_3 . CH : CCl . CHO$ sich ergibt und dass demnach bei der Condensation der Sauerstoff des Acetaldehydes auf die dem Chlor benachbarten Wasserstoffatome des Monochloraldehydes eingewirkt hat, dass also auch hier, wie beim Propionaldehyd, die Methylengruppe sich als angreifbarer durch den Aldehydsauerstoff erwiesen hat als die Methylgruppe.